

---

Copyright 2018, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2018, em São Paulo, no mês de maio de 2018.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

## **Influência da concentração e tempo de imersão de tanino sobre revestimento nanocerâmico à base de Zr**

Pedro Lewgoy Martini<sup>a</sup>; Josiane Costa<sup>b</sup>; Henrique Ribeiro Piaggio Cardoso<sup>b</sup>; Jane Zoppas Ferreira<sup>c</sup>

### **Abstract**

---

Alternative coatings have been developing to clean technologies due to toxicity of Cr VI ions. These alternatives are Zr-based nanoceramic coatings, free from toxic metals and less water consumption. Besides nanoceramic layer, an extra layer of tannin have been applied. Tannins are an organic substance found in several plants. In this work, the influence of concentration and immersion time of tannins on corrosion protection on zinc electrodeposited samples has been studied. Several analyses have been made, such as electrochemistry impedance spectroscopy (EIS), potentiostatic polarization, chamber humidity and scanning electron microscope (SEM). The samples immersed in tannin for 3 minutes showed the best results, being comparable to the samples with chrome-based coatings.

### **Resumo**

---

Devido à toxicidade dos íons de Cr VI, revestimentos alternativos vêm sendo desenvolvidos na busca por tecnologias mais limpas. Entre essas alternativas estão revestimentos nanocerâmicos à base de Zr, livre de metais tóxicos e com baixo consumo de água. Para aumentar a resistência à corrosão conferida pela fina camada de nanocerâmico, foi aplicada uma camada extra de tanino, um composto orgânico encontrado em diversos vegetais. Neste trabalho, foi estudada a influência da concentração e tempo de imersão de taninos na proteção contra a corrosão de amostras zincadas por eletrodeposição. Foram realizados ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), polarização potenciostática, câmara úmida e microscopia eletrônica de varredura (MEV). As amostras imersas por 3 minutos no tanino apresentaram melhores resultados, podendo ser comparadas aos resultados das amostras cromatizadas.

### **Introdução**

---

O pré-tratamento de superfícies metálicas é utilizado para aumentar o desempenho contra a corrosão e também melhorar a aderência entre substrato e tinta, por isso a grande maioria das peças metálicas de aço recebem uma camada de conversão química. A exigência de tecnologias mais limpas e menor quantidade de resíduos gerados vem ditando o aumento dos estudos na área de tratamento de superfícies. Devido a isso, os processos de cromatização e

<sup>a</sup> Graduando em Engenharia de Materiais – Laboratório de Corrosão e Reciclagem de Materiais (LACOR) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

<sup>b</sup> Mestre em Ciência dos Materiais – Laboratório de Corrosão e Reciclagem de Materiais (LACOR) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

<sup>c</sup> Professora e Doutora de Engenharia de Materiais – Laboratório de Corrosão e Reciclagem de Materiais (LACOR) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

fosfatização vêm sendo substituídos por alternativas menos tóxicas e mais sustentáveis [1], [2]. Uma delas é a nanotecnologia, que possui menor consumo de energia por trabalhar à temperatura ambiente, processo apropriado para diversos metais, gerando economia de água, tratamento simples dos resíduos líquidos gerados, geração de até 40 vezes menos resíduo sólido e processos compatíveis com os equipamentos atuais [3].

Os revestimentos nanocerâmicos utilizam uma composição usualmente à base de Zr ou Ti para produzir uma camada nanoestruturada sobre substratos metálicos, isento de metais tóxicos e componentes orgânicos. Revestimentos nanocerâmicos por si só muitas vezes não conseguem atingir a eficiência dos revestimentos tradicionais à base de cromatos. Devido à preocupação ambiental, o estudo de taninos como inibidores de corrosão orgânica vem em uma crescente, também pelo seu baixo custo [4]. Taninos são compostos polifenólicos naturais associados aos mecanismos de defesa dos vegetais [5]. Estes compostos são encontrados especialmente na casca, caule, raízes e sementes de diversas famílias de plantas como o pinheiro e a acácia.

Em função dos benefícios que o revestimento nanocerâmico e os taninos podem trazer aos processos industriais, neste trabalho foi estudado o revestimento nanocerâmico à base de ácido hexafluorzircônio com adição posterior de tanino em superfícies zincadas por via alcalina, variando parâmetros do tanino como tempo de imersão e concentração da solução. Além disso, os revestimentos nanocerâmicos são incolores a olho nu, e de certa forma a adição de tanino confere cor a superfície. Uma cor amarelada é observada, sendo semelhante a coloração da cromatização hexavalente. A influência dessas variações foi medida e as amostras comparadas a peças revestidas por cromatização hexa e trivalentes comerciais. A avaliação dos revestimentos foi realizada por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), polarização potencioestática, câmara úmida e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

### **Metodologia**

---

Para a confecção das amostras foram utilizados os seguintes materiais: chapas de aço carbono, banhos de zinco alcalino para zincagem por eletrodeposição, desengraxante Parco Cleaner B 651 da Klintex, água DI (água deionizada), cromatizante hexavalente e trivalente fornecidos pela Surtec, ácido hexafluorzircônio P.A. da Aldrich, tanino Weibull fornecido pela Tanac S.A e tanino SETA. Chapas de aço carbono de dimensões 75 mm X 50 mm X 1 mm foram utilizadas.

Para a remoção de sujidades os corpos-de-prova foram lavados em água corrente e posteriormente foram imersos em um desengraxante alcalino (Parco Cleaner B 651) por aproximadamente 10 minutos em uma temperatura de 80-90 °C. Após o desengraxe, as peças foram lavadas com água DI, onde era verificado também se o desengraxe havia sido bem-sucedido, através do fenômeno da quebra-d'água.

---

Na ausência de gotas de água, as amostras foram ativadas com uma solução de HCl 10% por 5 segundos e depois imersas em uma cuba para proceder com a eletrodeposição de zinco. A partir do ensaio da célula de Hull, foi determinado que a corrente necessária na eletrodeposição seria de  $2,5 \text{ A.dm}^{-2}$  por 25 minutos, a fim de se obter uma camada de zinco similar à de aços galvanizados. Após a zincagem, as amostras foram lavadas em água DI e ativadas com  $\text{HNO}_3$  5 mL/L, secas com ar quente e armazenadas para posterior aplicação dos revestimentos estudados no presente trabalho.

O revestimento nanocerâmico utilizado neste trabalho provém de uma solução de hexafluorzircônio P.A. (50% m/m) da Aldrich. O ácido hexafluorzircônio foi diluído em água DI até a concentração de Zr chegar em 2,3 mmol. O pH foi ajustado para 2,9 com solução alcalinizante de NaOH 1 mol/L.

Esta condição de pH foi adotada após a verificação do comportamento das espécies presentes na solução de hexafluorzircônio, através da construção de um diagrama que relaciona a concentração das espécies utilizadas na solução de trabalho (solução de tratamento com base no ácido hexafluorzircônio) e o pH da solução, utilizando o programa Hydra-Medusa®.

A aplicação do revestimento nanocerâmico se deu por imersão simples durante 10 minutos em todas as amostras. Após a obtenção do revestimento, as peças foram lavadas com água DI e seguiram para aplicação do tanino.

Foi utilizado dois tipos de taninos, das marcas Weibull e SETA, em concentrações de 2 e 10 g/L. A aplicação dos revestimentos taninos se deu logo após a aplicação do nanocerâmico, por imersão simples, variando o tempo de imersão entre 3, 5 e 10 minutos.

Para comparação às amostras com revestimento de nanocerâmico e tanino, foram realizadas amostras cromatizadas. Essas amostras foram realizadas posteriormente à eletrodeposição de zinco. Dois tipos de cromatização foram utilizados, a cromatização hexavalente e a cromatização trivalente, sendo as duas soluções comerciais. O tempo de imersão na solução cromatizante hexavalente foi de 40 segundos à temperatura ambiente e o tempo de imersão na solução cromatizante trivalente foi de 60 segundos à temperatura de  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ , conforme especificações do fornecedor. Após, as amostras foram lavadas com água DI e secas com ar quente.

Os ensaios eletroquímicos, polarização potencioestática e espectroscopia de Impedância eletroquímica, foram realizados utilizando-se o potencioestato AUTOLAB-PGSTAT302, com o programa Nova. Os ensaios foram realizados em quadruplicata em uma célula convencional de três eletrodos, sendo o eletrodo de referência de Ag/AgCl e um contra eletrodo de platina. O ensaio começou em  $-150 \text{ mV}_{\text{OCP}}$  até  $300 \text{ mV}_{\text{OCP}}$  com velocidade de varredura  $1 \text{ mV.s}^{-1}$  em solução de NaCl 0,1 M aerada. As medidas de EIE foram realizadas no potencial de circuito aberto, à temperatura ambiente, na faixa de frequência de  $10^5$  a  $10^{-2}$  Hz. O sinal senoidal utilizado foi de  $10 \text{ mV}_{\text{rms}}$ , os sistemas foram monitorados após 1, 24, 48, 72 e 96 horas de imersão no eletrólito de NaCl 0,1 M.

## Resultados e discussão

Inicialmente, gráficos foram gerados a partir dos dados dos ensaios de EIE, comparando os efeitos de 2 tipos diferentes de taninos (Weibull e SETA) em diferentes tempos de imersão (3, 5 e 10 minutos) e em diferentes concentrações (2 e 10 g/L). Analisando as amostras de tanino Weibull imersas em solução de 2 g/L, a peça que ficou no tanino por 10 minutos apresentou melhor resultado inicial, após 1 h de imersão em solução NaCl 0,1 M (Figura 1).

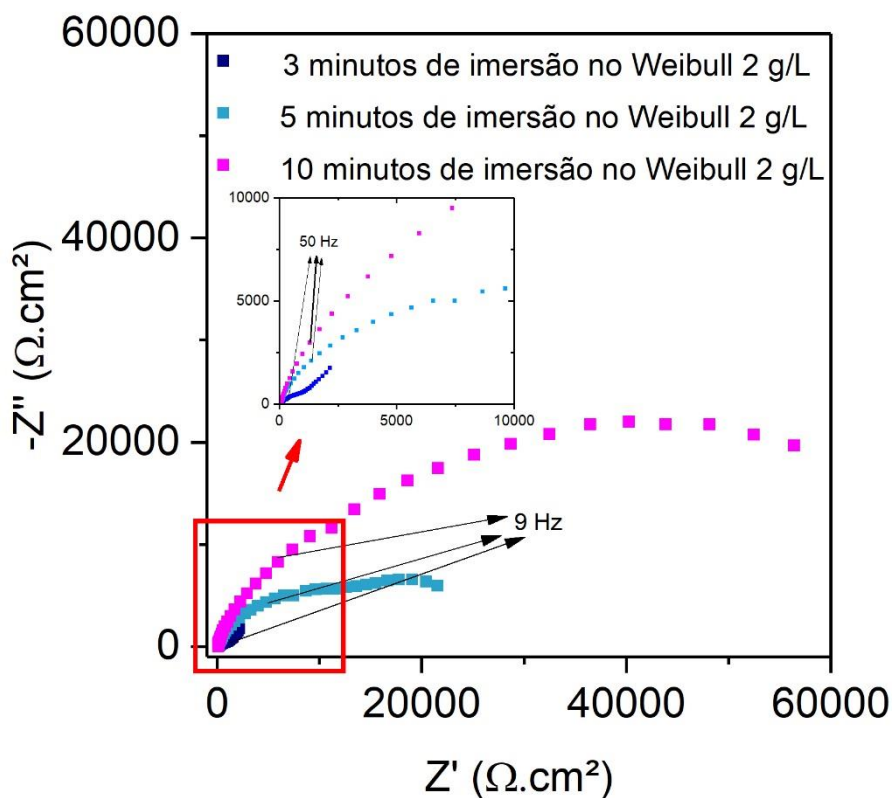
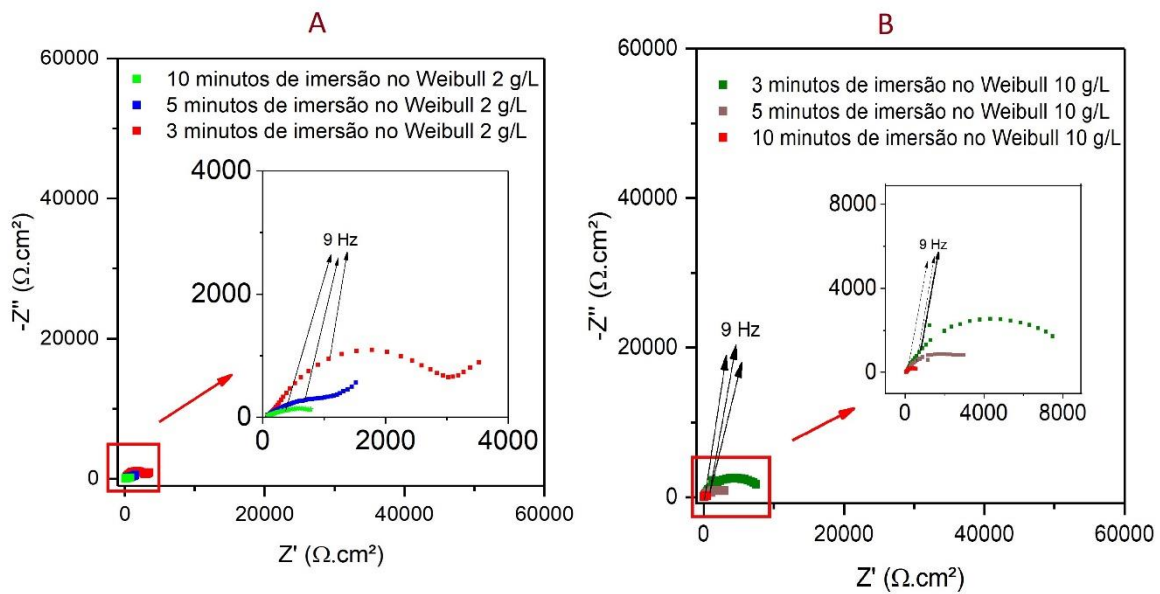


Figura 1 – Gráfico da EIE inicial das amostras de tanino Weibull 2 g/L imersas 1 hora em solução de NaCl 0,1 M.

O aumento da concentração de tanino para 10 g/L, para todos os tempos de imersão, apresentou resultados similares. Porém, esse resultado não se manteve ao longo das 96 h de imersão (figura 2), podendo afirmar que em ambas as concentrações de tanino as amostras que apresentaram melhores resultados foram as imersas por 3 minutos, o que indica que, apesar de uma camada mais espessa de tanino apresentar melhores resultados iniciais, um tempo menor de imersão gera provavelmente uma camada mais aderente e uniforme a longo prazo.



**Figura 2 – Gráfico da EIE das amostras de tanino Weibull 2 g/L (A) e Weibull 10 g/L (B) ao final de 96 h de imersão em solução de NaCl 0,1 M.**

No tanino SETA os resultados foram mais diversos. Nas amostras de tanino 2 g/L, inicialmente a amostra que obteve a maior resistência foi a de 3 minutos de imersão e, apesar do decréscimo da impedância ao longo de 96 h de imersão, essa amostra de 3 minutos continuou sendo a mais resistiva. (Figura 3).

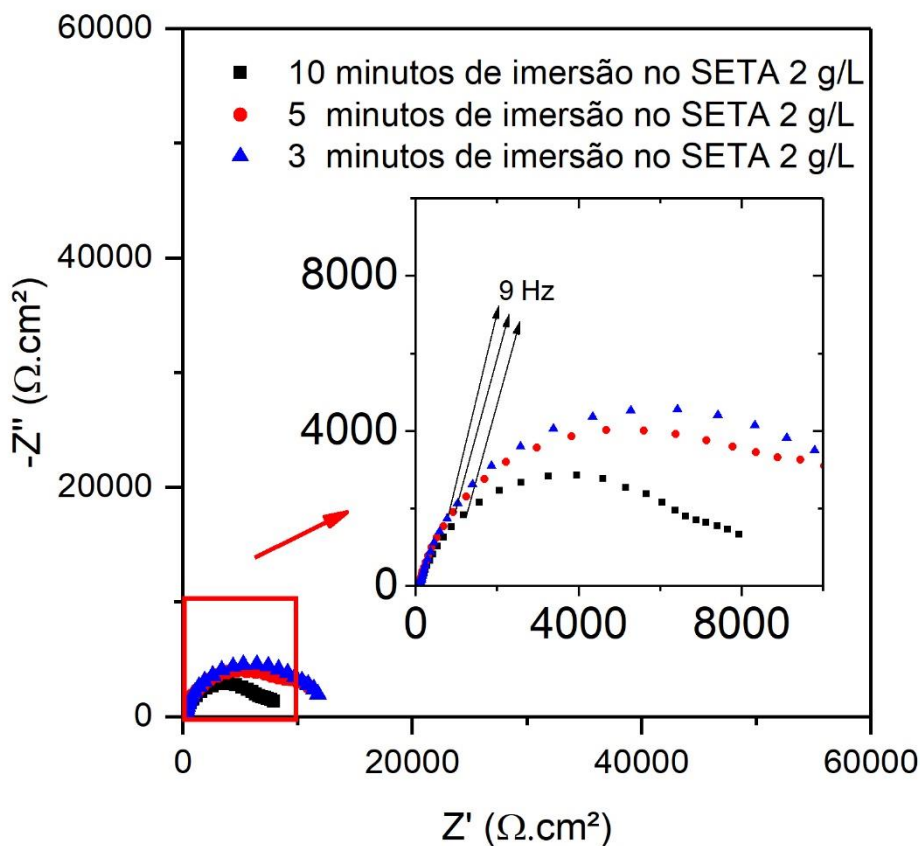


Figura 3 – Gráfico da EIE inicial das amostras de tanino SETA 2 g/L imersas 1 h em NaCl 0,1 M.

Na solução de 10 g/L, a amostra imersa por 10 minutos apresentou maiores valores de impedância tanto no começo quanto no final da análise. Assim, essa composição de tanino e concentração foi a única cujo resultado final não apresentou 3 minutos como o tempo de imersão ideal. As amostras de tanino Weibull 10 g/L e SETA 2 g/L imersas por 3 minutos tiveram resultados comparáveis e até superiores às amostras cromatizadas, o que é um indicador positivo que seja possível pensar em substituição de amostras cromatizadas por amostras com este tipo de revestimento (Figura 4).

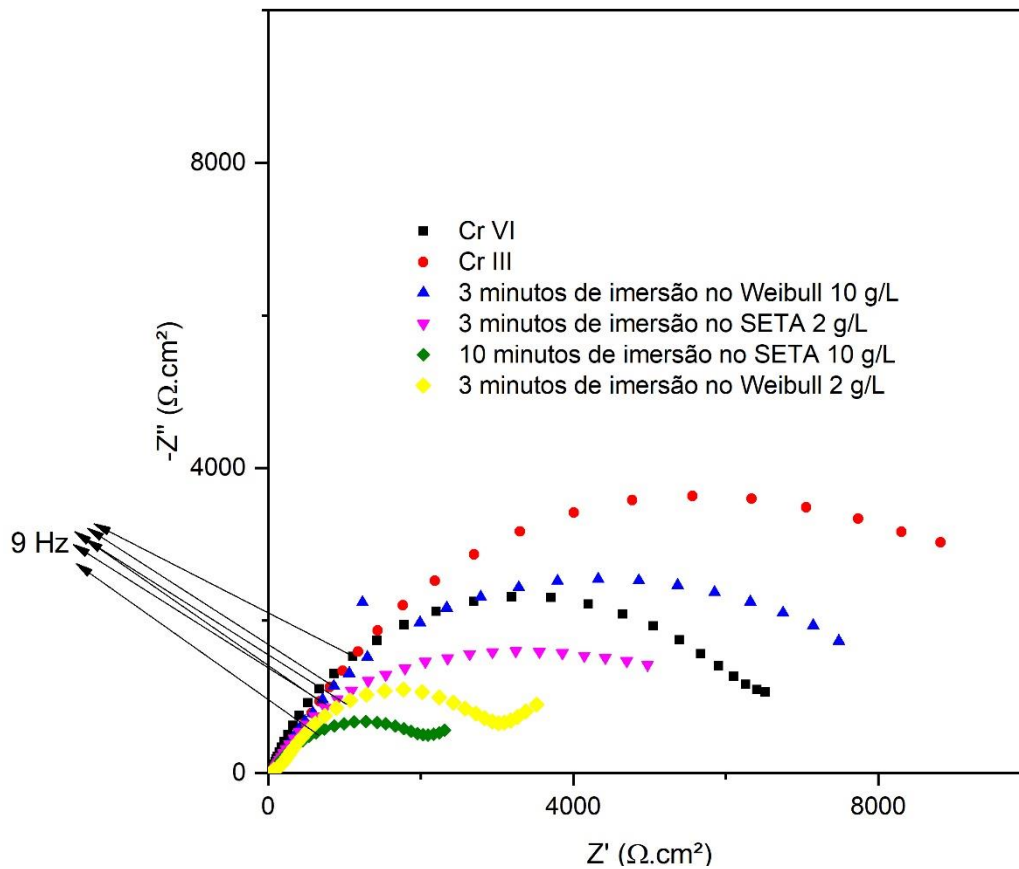


Figura 4 – Gráfico comparativo de impedâncias de amostras selecionadas ao fim de 96 h de imersão em NaCl 0,1 M.

Nos ensaios de polarização potencioestáticas podemos extrair dados da densidade de corrente de corrosão através dos ajustes matemáticos da curva baseando-se na fórmula de Butler-Volmer. As amostras que apresentaram menores correntes foram as imersas em solução do tanino Weibull na concentração de 2 g/L (Tabela 1). A taxa do  $i_{\text{corr}}$  nas peças só zincadas (brancas) foi de  $63,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , enquanto as amostras com revestimento nanocerâmico com camada de tanino apresentaram  $i_{\text{corr}}$  entre  $1,5$  e  $8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Já as amostras de Cr VI e Cr III tiveram valores de  $i_{\text{corr}}$  de  $1,3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  e  $3,2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , respectivamente. Entre as amostras de tanino Weibull, a concentração de 2 g/L apresentou resultados melhores que 10 g/L, assim como nos ensaios de impedância, o que indica que uma menor concentração de tanino gera uma camada mais resistiva. Já no tanino SETA, não houve variação no resultado entre as concentrações, e os valores de  $i_{\text{corr}}$  das amostras foi em torno de  $4,8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Comparando os diferentes tempos de imersão no tanino, não foi observada variação relevante nos valores de  $i_{\text{corr}}$ , por isso, foi elaborada uma tabela comparativa utilizando as médias entre cada concentração de taninos.

A taxa de corrosão das amostras de tanino Weibull 2 g/L foi de  $0,8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , um resultado até melhor que as amostras de Cr VI, o que indica que este tipo de revestimento é uma alternativa



competente ao revestimento cromatizado tradicional. Comparando os diferentes tempos de imersão no tanino, não foi observada variação relevante nos valores de  $i_{corr}$ , por isso, foi elaborada uma tabela comparativa utilizando as médias entre cada concentração de taninos.

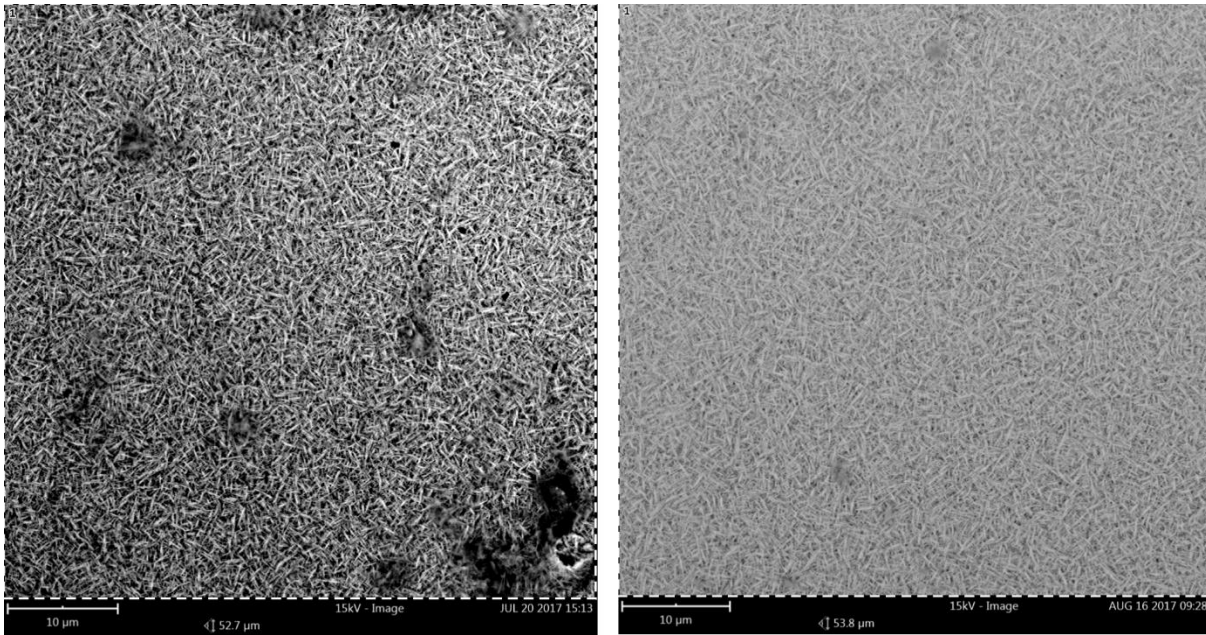
**Tabela 1 – valores da taxa média de  $i_{corr}$  (densidade de corrente de corrosão) para as diferentes amostras analisadas**

<b>Amostra</b>	<b><math>I_{corr}</math></b>
Tanino Weibull 2 g/L	0,8 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
Tanino Weibull 10 g/L	3,2-4,8 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
Tanino SETA 2g/L	4-5,5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
Tanino SETA 10 g/L	3,2-6,35 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
Amostra Branca	63,5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
Cr III	3,2 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
Cr VI	1,3 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$

Em relação à câmara úmida, nenhuma amostra atingiu um resultado similar às amostras cromatizadas. A peça imersa em solução de tanino Weibull 2 g/L por 10 minutos foi a que atingiu maior durabilidade, atingindo corrosão total em 600 h. Em geral, todas as amostras com tanino atingiram corrosão total entre 300 e 400 h. As amostras cromatizadas atingiram nível 2 de corrosão em 2800 h, com o revestimento de Cr III tendo um desempenho levemente superior ao Cr VI. Neste ensaio foi possível observar o baixo desempenho de revestimento nanocerâmico com camada de tanino em ambientes com alta umidade.

Análises de MEV foram realizadas em todas as peças, mas não houve mudança significativa na composição e forma do revestimento em relação aos diferentes tempos de imersão no tanino. A camada de revestimento das peças imersas em soluções com maior concentração apresentou ser mais bem estruturada, mas isso não resultou em maior proteção. Em relação à amostra branca, foi possível observar que a adição de uma camada à base de Zr e outra de tanino gera uma superfície mais uniforme e com menos falhas (Figura 5).





**Figura 5 - Comparativo de imagens do MEV. À esquerda, peça apenas zincada. À direita, peça com revestimento nanocerâmico e adição de tanino. É possível notar claramente a presença de uma camada mais homogênea e concisa na peça revestida.**

## Conclusões

Os resultados demonstraram que o revestimento nanocerâmico à base de Zr com posterior adição de tanino é uma alternativa viável e eficiente aos revestimentos cromatizados. Amostras com o menor tempo de imersão no tanino demonstraram ser mais eficientes do que amostras com maiores tempos de imersão. Esses resultados indicam que uma camada maior de tanino não necessariamente representa maior proteção, possivelmente devido a irregularidades da camada zincada. Ensaios de polarização demonstraram que a taxa de densidade de corrente de corrosão do revestimento é comparável aos revestimentos cromatizados, inclusive apresentando desempenho superior no caso da solução de tanino Weibull 2 g/L. Em relação à câmara úmida, as amostras cromatizadas apresentaram resultado muito superior, o que indica que o comportamento do revestimento nanocerâmico em conjunto com taninos em ambientes com muita umidade não é o ideal. Análise de MEV/EDS identificaram que houve o depósito dos tratamentos estudados.

Dessa maneira, revestimento nanocerâmico com tanino é uma alternativa limpa e plenamente viável em substituição aos revestimentos à base de Cromo. O tanino melhora o desempenho da camada e o tanino Weibull apresentou melhores resultados do que o SETA. Possivelmente, um tempo menor de deposição de tanino gera uma camada mais protetiva e de maior durabilidade em relação a tempos mais longos. A concentração de tanino de 10 g/L apresentou resultados levemente superiores em relação à concentração de 2 g/L, mas não é possível afirmar que uma concentração maior gera uma camada com maior proteção.

---

**Referências Bibliográficas**

---

- [1] S. Pommiers, J. Frayret, A. Castetbon, e M. Potin-Gautier, “Alternative conversion coatings to chromate for the protection of magnesium alloys”, *Corros. Sci.*, vol. 84, p. 135–146, jul. 2014.
- [2] S. N. Indumathi, T. Vasudevan, S. Sundarajan, B. S. Rao, C. V. S. Murthy, e D. R. Yadav, “Cadmium-and chromate-free coating schemes for corrosion protection of 15CDV6 steel”, *Met. Finish.*, vol. 109, n° 3, p. 15–21, 2011.
- [3] E. Ramanathan e S. Balasubramanian, “Synthesis and characterization of hexafluorozirconic acid powder and its application in nanoceramic coating”, *Surf. Coat. Technol.*, vol. 304, p. 228–236, out. 2016.
- [4] A. A. Rahim, E. Rocca, J. Steinmetz, M. J. Kassim, R. Adnan, e M. Sani Ibrahim, “Mangrove tannins and their flavanoid monomers as alternative steel corrosion inhibitors in acidic medium”, *Corros. Sci.*, vol. 49, n° 2, p. 402–417, fev. 2007.
- [5] J. S. Costa, “Avaliação do revestimento de conversão à base de zircônio e tanino sobre aço zincado por eletrodeposição”, 2014.